

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 62153134  
PUBLICATION DATE : 08-07-87

APPLICATION DATE : 26-12-85  
APPLICATION NUMBER : 60295975

APPLICANT : FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE;

INVENTOR : KUROBA TOSHIAKI;

INT.CL. : C03B 37/014 C03B 20/00 // G02B 6/00

TITLE : PRODUCTION OF GLASS MATERIAL FOR OPTICAL TRANSMISSION

ABSTRACT : PURPOSE: The metal ions and moist in the lamination of glass fine particles are removed in order under specific conditions, respectively, and the particles are clarified by heating in a gas atmosphere containing an inert gas and oxygen gas to produce a glass material for optical transmission of extremely reduced loss.

CONSTITUTION: A laminate of glass fine particles is heat-treated at about 1,000°C in an atmosphere at least containing hydrogen chloride and an inert gas such as He to remove metal ions. Then, the product is heat-treated at 1,000~2,000°C in an atmosphere at least containing chlorine, an inert gas such as He and an oxygen gas to remove the moist. Thus, the laminate freed from metal ions and moist is clarified by heating the product at the clarification point in an atmosphere at least containing an inert gas such as He and oxygen gas to give the objective glass material for optical transmission of almost ultimately reduced loss.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-153134

⑤Int.Cl. C 03 B 20/00 // G 02 B 6/00	識別記号 37/014	厅内整理番号 Z - 8216-4G 7344-4G S - 7370-2H	④公開 昭和62年(1987)7月8日 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)
--	----------------	---	--

③発明の名称 光伝送用ガラス素材の製造方法

②特 願 昭60-295975

②出 願 昭60(1985)12月26日

⑤発明者 飯野頭 市原市八幡海岸通6番地 古河電気工業株式会社千葉電線  
製造所内  
⑤発明者 小倉邦男 市原市八幡海岸通6番地 古河電気工業株式会社千葉電線  
製造所内  
⑤発明者 折茂勝巳 市原市八幡海岸通6番地 古河電気工業株式会社千葉電線  
製造所内  
⑤発明者 黒羽敏明 市原市八幡海岸通6番地 古河電気工業株式会社千葉電線  
製造所内  
⑦出願人 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号  
⑦代理人 弁理士 斎藤義雄

明細書

1 発明の名称 光伝送用ガラス素材の製造方法

2 特許請求の範囲

(1) ガラス微粒子の積層体を、少なくとも塩化水素と不活性ガスと酸素系ガスとを含む約1000℃の雰囲気中で加熱処理してその積層体に含まれる微量の金属イオンを除去し、該加熱処理後の積層体を、少なくとも塩素と不活性ガスと酸素系ガスとを含む約1000～2000℃の雰囲気中で加熱処理してその積層体に含まれる水分を除去し、該加熱処理後の積層体を、少なくとも不活性ガスと酸素系ガスとを含む透明ガラス化温度の雰囲気中で加熱処理してその積層体を透明ガラス化することを特徴とする光伝送用ガラスの製造方法。

(2) 不活性ガスがヘリウムからなる特許請求の範囲第1項記載の光伝送用ガラスの製造方法。

3 発明の詳細な説明

『産業上の利用分野』

本発明はガラス微粒子の積層体を加熱処理して光伝送用のガラスを製造する方法に関する。

『従来の技術』

光ファイバで代表される光伝送体の場合、その素材（母材）の主たる製造方法を大別すると、VAD法、OVD法、MCVD法のようになり、これら各法により光ファイバが大規模で生産されている。

とりわけ、VAD法、OVD法はごく低ロスの光ファイバ素材が得やすく、これらに関する研究がわが国、米国で盛んである。

上記二法はストート状のガラス微粒子による積層体を形成する点で共通しており、その低ロス化はその後の塩素による脱水技術の確立に依存するところが大きい。

最近ではSF<sub>6</sub>を用いた脱水技術に関する研究報告、特許等が存在する。

『発明が解決しようとする問題点』

ところで、光伝送体用のプリフォームロッドにおけるOH基の量は、上述した脱水技術により、波長1.39μmにおいて殆ど認められない程度に低下している。

## 特開昭62-153134 (2)

しかし上記プリフォームロッドの場合、通常で用いる波長帯 ( $0.85\text{ }\mu\text{m}$ ,  $1.3\text{ }\mu\text{m}$ ,  $1.55\text{ }\mu\text{m}$ )に影響を与える遷移金属元素などが極微小量 (ppm以下) 残存しているため、究極的な最小ロス値を達成するに至っていない。

本発明は上記の問題点に鑑み、ガラス中に残存する遷移金属元素など、極微小量の金属イオンを除去することのできる光伝送用ガラス素材の製造方法を提供しようとするものである。

### 『問題点を解決するための手段』

本発明に係る光伝送用ガラス素材の製造方法は上記の目的を達成するため、ガラス微粒子の積層体を、少なくとも塩化水素と不活性ガスと酸素系ガスとを含む約1000°Cの雰囲気中で加熱処理してその積層体に含まれる微量の金属イオンを除去し、該加熱処理後の積層体を、少なくとも塩素と不活性ガスと酸素系ガスとを含む約1000~2000°Cの雰囲気中で加熱処理してその積層体に含まれる水分を除去し、該加熱処理後の積層体を、少なくとも不活性ガスと酸素系ガスとを含む透明ガラス

化温度の雰囲気中で加熱処理してその積層体を透明ガラス化することを特徴とする。

### 『作用』

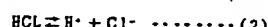
本発明方法において処理対象となるガラス微粒子の積層体（例えば $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ 系）は、VAD法とか、OVD法などの任意手段で作成された多孔質母材であり、かかる積層体を上述した三つの工程で処理する。

はじめの工程では、少なくとも塩化水素と不活性ガスと酸素系ガスとを含む約1000°Cの雰囲気中で上記積層体を加熱処理する。

一般に、積層体中に残存している極微小量の遷移金属などの金属イオンMは、塩素ガスを含む加熱雰囲気中において下記(1)式の反応により飛散する。



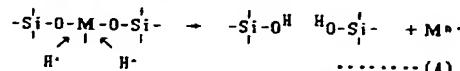
かかる雰囲気中に塩酸が存在する場合、下記の(2)式で明らかのように $\text{HCl}$ から $\text{H}^+$ が解離する。



なお、1000°Cにおける解離定数 $K_{\text{d}}$ は下記(3)式の通りである。

$$K_{\text{d}} = [\text{H}^+] [\text{Cl}^-] / [\text{HCl}] = 1.4 \times 10^{-4} \cdots \cdots \cdots (3)$$

$\text{HCl}$ から解離した $\text{H}^+$ は下記式(4)のごとくM-O結合を攻撃し、結合の切れたフリーな $\text{M}^{\text{n}+}$ イオンを生成せしめるので、 $\text{Cl}_2$ のみの加熱雰囲気中で処理する場合よりも速やかに前記(1)式の反応が起り、重金属がほぼ完全除去される。



つぎの工程では、少なくとも塩素と不活性ガスと酸素系ガスとを含む約1000~2000°Cの雰囲気中で上記処理後の積層体を加熱処理してその積層体に含まれる水分を除去する。

この工程での脱水反応は周知の通りであり、前記(4)式において生成されたOH基も、かかる脱水処理により除去される。

さらにつぎの工程では、少なくとも不活性ガス

と酸素系ガスとを含む透明ガラス化温度の雰囲気中で上記再加熱処理後の積層体を加熱処理してその積層体を透明ガラス化する。

かくて、これら重金属除去工程、脱水工程、透明ガラス化工程を経ることにより、極低ロスの光伝送用ガラス素材が得られる。

### 『実施例』

以下本発明方法の実施例につき、図面を参照して説明する。

第1図において、1はVAD法を介して作成されたガラス微粒子の積層体であり、かかる積層体1は、そのコア部分が直径約20mmの $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ (△=0.3%)からなり、そのクラッド部分が外径約110mmの $\text{SiO}_2$ からなる。

2は上記積層体1を処理するための処理炉（電気炉）であり、この処理炉2は石英炉心管3とその炉心管外周に設けられた電気ヒーター4とからなり、炉心管3にはガス導入口5、ガス排出口6が設けられている。

つぎに上記処理炉2を用いて積層体1を処理す

特開昭62-153134(3)

る際の具体例につき、表1を参照して説明する。

なお、表1中において、炉温は炉心管3内における最高温部の温度、速度は炉心管3内の上部からその最高温部に向けて積層体1を降下させる際の移動速度、工程でのイは重金属除去工程、ロは脱水工程、ハは透明ガラス化工程である。

さらに雰囲気ガス中のHCl「\*」は、高純度塩酸をHe(2L/min)でバーリングし、処理炉2は石英炉心管3内に導入したものである。

表 1

工程	炉温 °C	速度 mm/b	雰囲気ガス (L/min)			
			Cl <sub>2</sub>	HCl	He	O <sub>2</sub>
例1	イ	1000	250	0	*	5
	ロ	1200	150	0.5	0	50
	ハ	1420	150	0	0	50
例2	ロ	1200	150	0.5	0	50
	ハ	1420	150	0	0	50

上記各例により得られた光伝送用ガラス素材にそれぞれ同一サイズの無水合成石英管をジャケットとして、カットオフ波長 1.2μm の単一モード型

の光ファイバ母材を作製し、これら各母材を加熱延伸により線引して外径 125μm 中、コア直径10μm 中、シリコーン被覆による被覆外径 380μm の光ファイバ素線を得た。

これら光ファイバ素線の代表的なロススペクトルを第2図に示し、これらのロス平均値を表2に示した。

なお、表2での④は波長 1.3μm におけるロス(dB/km)を示し、⑤は波長 1.55μm におけるロス(dB/km)を示す。

表 2

例1のロス		例2のロス	
④	⑤	④	⑤
① 0.35	0.19	0.36	0.21
② 0.33	0.17	0.40	0.23
③ 0.32	0.18	0.38	0.22
④ 0.35	0.19	0.35	0.18
⑤ 0.34	0.18	0.38	0.22
平均 0.338	0.178	0.374	0.214

を除去するから、完結に近いきわめて低ロスの光伝送用ガラス素材を得ることができる。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法の一実施例を略示した説明図、第2図は光ファイバのロススペクトルを示した説明図である。

1 ... ガラス微粒子の積層体

2 ... 処理炉

3 ... 炉心管（加热処理雰囲気）

4 ... ヒータ

代理人弁理士森藤義雄

前記表1における例1の場合は、HCl, He, O<sub>2</sub>を含む約1000°Cの雰囲気中の加熱処理、すなわち重金属除去工程を経ているので、表2および表3で明らかなように、ロス増が小さい。

それに対し、重金属除去工程を経ていない例2の場合には例1よりもロス増が大きい。

このような伝送特性の優劣は前記「作用」の項で述べた理由により生じたといえる。

なお、本発明方法の具体例では不活性ガスとしてHeを用いたが、Heに代えてAr, N<sub>2</sub>などの不活性ガスを用いたり、二種以上の不活性ガスを混合して用いることもある。

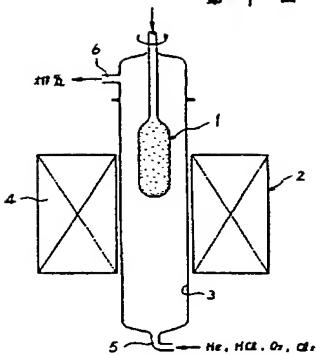
その他、ガス酸素系ガスとしては反応性の高い発生期の酸素とか、オゾンなども有効である。

#### 『発明の効果』

以上説明した通り、本発明方法によるときは、積層体の脱水工程、透明ガラス化工程に先行して当該積層体を、少なくとも塩化水素と不活性ガスと酸素系ガスとを含む約1000°Cの雰囲気中で加熱処理してその積層体に含まれる微量の金属イオン

特開昭62-153134(4)

第 1 図



第 2 図

